

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-118860

(43)Date of publication of application : 20.04.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/90

(21)Application number : 02-239302

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1990

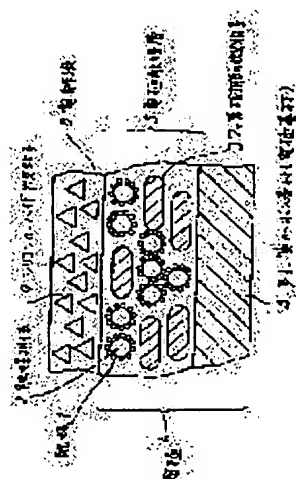
(72)Inventor : ENOMOTO HIROBUMI

(54) MANUFACTURE OF FUEL CELL ALLOY CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To alloy platinum securely and to improve the performance of a catalyst by adsorbing specifically a metal hydroxide of the colloidal second component to the platinum through a protective colloid agent.

CONSTITUTION: The first component of platinum is carried on a carbon carrier. Then an alkali is added to a salt solution of the second component of metal to produce a hydroxide, and after that, a protective colloid agent is added to produce a colloidal solution of the hydroxide. The carbon carrying platinum is added to the colloidal solution, and mixed and filtered. The carbon carrying platinum after the filtering is heat-treated at a specific temperature to be alloyed. In this case, as the protective colloid agent, hydrogen peroxide is used, and the adding ratio of the hydrogen peroxide is made in the scope 5 to 10ml to the platinum 1g. The colloid of the second component metal hydroxide is inferred to be adsorbed specifically to the platinum through the protective colloid agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-118860

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 M 4/90

識別記号 庁内整理番号
M 9062-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)4月20日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池合金触媒の製造方法

⑯ 特 願 平2-239302

⑰ 出 願 平2(1990)9月10日

⑱ 発 明 者 榎 本 博 文 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池合金触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 第一工程と、第二工程と、第三工程と、第四工程とを有し、

第一工程は、カーボン担体上に第一成分の白金を担持する工程であり、

第二工程は第二成分の金属の塩溶液にアルカリを添加して水酸化物を調製したあと保護コロイド剤を添加して水酸化物のコロイド溶液を調製する工程であり、

第三工程は、前記コロイド溶液に白金を担持したカーボンを添加して混合し、ろ過する工程であり、

第四工程はろ過後の白金担持カーボンを所定の温度で熱処理して合金化を行う工程であることを特徴とする燃料電池合金触媒の製造方法。

2) 請求項1記載の製造方法において、保護コロイド剤は過酸化水素であることを特徴とする燃料電池合金触媒の製造方法。

前記記載の製造方法において、過酸化水素の添加は白金1グラムに対し5～10mlの範囲で行うことを特徴とする燃料電池合金触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は燃料電池合金触媒の製造方法に係り、特に合金化の確実な白金合金触媒の製造方法に関する。

(従来の技術)

燃料電池は燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものであり、その構成は第2図に示すような電極6を例えばリン酸よりなる電解液層8をはさんで配置し、外部のガス供給系より前記各電極へ燃料ガス及び酸化剤ガスを供給し、各電極の電極触媒上で燃料ガス及び酸化剤ガスを電気化学的に反応させ、その結果として系外に電気エネルギーを取り出す発電装置の一種である。

電極6は多孔質のカーボン基材4の上に電極触媒層5を付着させて構成される。電極触媒層5は

触媒担体2の表面に触媒1を担持させてからフッ素樹脂の微粒子3により結着して形成される。この電極触媒層5の内部ではカーボン基材側からのガスと電解液層からの電解液とが接触し、3相界面が形成され、電気化学的反應が進行する。シリコンカーバイド微粒子9は電解液8を保持する。

この電気化学的反應を効率良く行わせるためには、電極触媒層内の触媒粒子と電解液とガスが接する3相界面を多くするとともに触媒粒子の活性を高くする必要がある。3相界面を多くするために触媒1の粒子径を小さくして触媒表面積を大きくしている。また、触媒の活性を高くするために、たとえばリン酸型燃料電池の場合、白金合金を用いることにより活性を高めている。

白金合金触媒はカーボンブラック触媒担体に5～20重量%の割合で担持して用いられる。従来の白金合金触媒は液相還元法により、次のようにして製造される。白金を担持するカーボンブラックを液相中に分散し易くするために、硝酸や水酢酸等の酸処理を行う。次に塩化白金酸水溶液を担持

いう現象もみられる。これは第二成分の金属水酸化物が、白金や、カーボン担体に均等に吸着をおこすためであると考えられる。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は第二成分金属の水酸化物が担持された白金に特異的に吸着するようにして合金化が確實で、特性に優れた燃料電池合金触媒の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的はこの発明によれば

1) 第一工程と、第二工程と、第三工程と、第四工程とを有し、

第一工程は、カーボン担体上に第一成分の白金を担持する工程であり、

第二工程は第二成分の金属の塩溶液にアルカリを添加して水酸化物を調製したあと保護コロイド剤を添加して水酸化物のコロイド溶液を調製する工程であり、

第三工程は、前記コロイド溶液に白金を担持したカーボンを添加して混合し、ろ過する工程であ

るに必要な白金の相当量を加え、液温を40～90℃にしてから還元剤としてヒドラジンやギ酸を添加して白金の還元を行う。

さらに触媒の活性度を高めるため白金にバナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、鉄などの第二成分の金属を加えて合金化を行う。そのために前述の白金を担持した触媒担体2を再び水溶液中に分散し、第二成分の金属の硝酸塩を添加し水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ剤により第二成分の金属を水酸化物としてカーボン表面に析出させる。これをろ過水洗、乾燥して窒素気流中で800～1000℃の熱処理を行い合金触媒を作製していた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上述の方法で得られた白金合金触媒は合金化が不確實で白金単独の触媒が存在するという問題があった。第二成分金属の単独粒子も存在する。そのために、触媒の活性の向上が充分でないばかりでなく電池の作動温度である高温リン酸中において第二成分の金属粒子が溶解すると

り、

第四工程はろ過後の白金担持カーボンを所定の温度で熱処理して合金化を行う工程であること、

2) 請求項1記載の製造方法において、保護コロイド剤は過酸化水素であること、または

3) 請求項2記載の製造方法において、過酸化水素の添加は白金1グラムに対し5～10mlの範囲で行う、とすることにより達成される。

保護コロイド剤は過酸化水素の他アシルアルコール等が使用される。

(作用)

第二成分の金属水酸化物のコロイドは保護コロイド剤を介して白金に特異吸着するものと推定される。

(実施例)

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。アセチレンブラックを9g秤取し200mlの純水に加える。この溶液中に70%硝酸を20ml添加して1～5時間60℃の温度で攪拌を行う。

次に、この溶液をガラスフィルターでろ過、洗

淨し硝酸を除去する。このようにしてカーボン表面を親水性にしたアセチレンブラックに白金(Pt)として1gの塩化白金酸水溶液を添加して60℃の温度にする。温度が一定になった後に2N NaOH 溶液でPH10に調整して3%ヒドラジン水溶液を滴下して塩化白金酸の還元を行う。

還元を終了後にガラスフィルターでろ過、洗浄し乾燥することで白金担持触媒が得られる。この白金担持触媒の白金結晶子径は29Åであった。

さらに従来と同様に触媒の活性度を高めるため白金を担持したアセチレンブラックを200mlの純水中に分散する。これとは別にコバルト(Co)として0.3gの硝酸コバルトを50mlの純水に溶解しアンモニア水でPH8になるまで滴下しさらに過酸化水素5~10mlを加えて水酸化コバルトのコロイド溶液を作製する。この溶液を触媒の分散溶液に加えて1~5時間充分に接触させたのちガラスフィルターでろ過、洗浄し乾燥後に窒素気流中で800~1000℃の熱処理を行い合金触媒を作製した。この方法により作製した合金化触媒の白金結晶子径

る。

(発明の効果)

この発明によれば

1)第一工程と、第二工程と、第三工程と、第四工程とを有し、

第一工程は、カーボン担体上に第一成分の白金を担持する工程であり、

第二工程は第二成分の金属の塩溶液にアルカリを添加して水酸化物を調製したあと保護コロイド剤を添加して水酸化物のコロイド溶液を調製する工程であり、

第三工程は、前記コロイド溶液に白金を担持したカーボンを添加して混合し、ろ過する工程であり、

第四工程はろ過後の白金担持カーボンを所定の温度で熱処理して合金化を行う工程であること、

2)請求項1記載の製造方法において、保護コロイド剤は過酸化水素であること、または

3)請求項2記載の製造方法において、過酸化水素の添加は白金1グラムに対し5~10mlの範囲で行

うこと、とするので、コロイド化された第二成分の金属水酸化物は推定により保護コロイド剤を介して白金に特異吸着し、その結果白金の合金化が確実に行われる。また保護コロイド剤として過酸化水素を白金1グラムに対し5~10mlの範囲で使用すると、特異吸着が最適化され、結晶子径の成長もおそく、微細な合金結晶子が得られる。

4.図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例に係る燃料電池の特性11を従来の特性12と対比して示す線図、第2図はリン酸型燃料電池を示す模式的断面図である。

1：触媒、2：触媒担体。

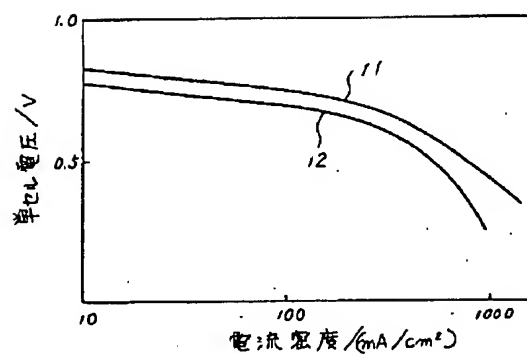
代理人弁護士 山口 昌

第1表

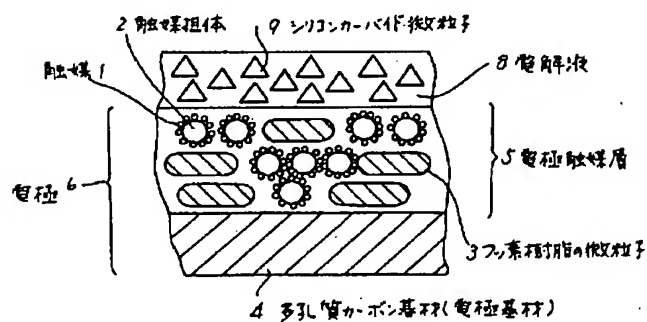
| | 合金化後の結晶子径 | X線回折による結晶相 |
|------|------------------------|------------------|
| 従来方法 | Pt 145 Å Pt-Co 45 Å | PtとPt-Co粒子の二つの存在 |
| 本発明 | Pt-Co 35 Å | Pt-Co粒子のみ存在 |

第1図に本発明の実施例に係る燃料電池の特性11を従来の特性12と対比して示す。本発明の実施例に係る燃料電池は触媒の結晶子径が細かい上に、合金触媒のみが存在して高活性であり、分極特性が優れている。

保護コロイド剤に過酸化水素を使用すると、金属水酸化物のコロイドがよく安定化され、特異吸着が進むので、合金化が容易に進むとともに、結晶子径の成長がおそく、細かい合金触媒が得られ



第1図



第2図